Über die Kondensation

von

Diphenylenglycolsäure mit Phenolen und Phenoläthern.

ANHANG:

Die Kondensation von Benztraubensäure mit p-Kresol.

Von

Dr. Franz v. Weber.

Über die Kondensation

von

Diphenylenglycolsäure mit Phenolen und Phenoläthern.

ANHANG:

Die Kondensation von Benztraubensäure mit p-Kresol.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Franz von Weber

aus Schwyz.

AGAD
BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1905

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545323_0044

Meinem lieben Vater

und dem

Andenken meiner lieben Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki in der Zeit vom Oktober 1903 bis zum März 1905 im I. Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki für die liebenswürdige Anregung und Leitung der Arbeit meinen tief gefühlten Dank auszusprechen.

EINLEITUNG.

Im Jahre 1872 stellte Adolf Baeyer[1] fest, daß bei der Einwirkung wasserentziehender Substanzen auf ein Gemisch von aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Phenolen mit Aldehyden der Fettreihe die Elemente des Wassers aus beiden angewandten Ingredienzien austreten, während die resultierenden Reste sich zu einem komplizierten Molekül vereinigen. Aus Formaldehyd (entstehend aus Methylal) und Benzol wird so bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure in eisessigsaurer Lösung als Hauptprodukt Diphenylmethan erhalten:

$$CH_2O + 2\,C_6H_6 = CH_2(C_6H_5)_2 + H_2O \quad .$$

Diese Reaktion ist von sehr großer Bedeutung geworden, da im Anschluß an sie viele ähnliche Kondensationen durchgeführt worden sind.

Zunächst fanden Kollarits und Merz[2] — noch im gleichen Jahre — daß sich auch aromatische Säuren mit aromatischen Kohlenwasserstoffen kondensieren lassen, wenn beide unter Zusatz von Phosphorsäureanhydrid auf

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **5**, 25, 280, 1094 (1872).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **5**, 447 (1872).

230° erhitzt werden. So kann aus Benzoësäure und Benzol Diphenylketon erhalten werden :

$$C_6H_5COOH + C_6H_6 = C_6H_5COC_6H_5 + H_2O .$$

Ganz analog reagiert nach V. Meyer und Wurster[1] (1873) Benzylalkohol auf Benzol :

$$C_6H_5 . CH_2OH + C_6H_6 = C_6H_5 . CH_2 . C_6H_5 + H_2O ,$$

und zwar wieder bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure. Wurden in diesen Reaktionen zwei Benzolkerne miteinander verknüpft, so zeigte sich dies Verfahren auch geeignet zur Darstellung triphenylierter Derivate, indem nämlich im Baeyer'schen Laboratorium zunächst durch Schrank und nach dessen Tode durch Hemilian[2] festgestellt wurde, daß das Benzhydrol beim Erhitzen mit Benzol und Phosphorsäureanhydrid Triphenylmethan liefert :

$$(C_6H_5)_2CHOH + C_6H_6 = (C_6H_5)_2CH . C_6H_5 + H_2O .$$

Alle diese Reaktionen sind in der Folge weiter ausgebaut worden, ganz besonders die Aldehydkondensation, weit weniger die Kondensation der Alkohole und der Säuren. Dieses eingehendere Studium wurde sowohl ausgeführt, um eine genauere Kenntnis des Reaktionsverlaufes zu erlangen, wie auch aus präparativem Interesse, d. h. um die entstehenden Verbindungen ihrer selbst wegen zu gewinnen.

Es ist hier nicht angängig, all' die verschiedenen

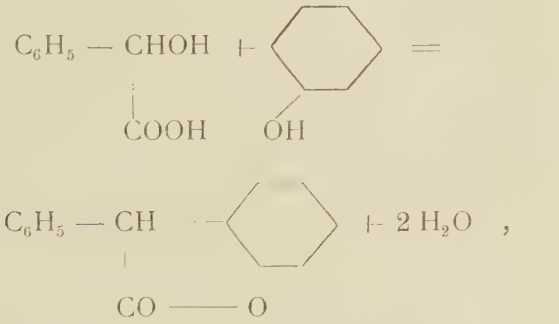
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **6**, 963 (1873).
[2] Ebenda **7**, 1204 (1874).

Arten von Kondensationen mit Aldehyden, Alkoholen und Säuren zusammenzustellen. Wir müssen uns begnügen, auf eine hierher gehörende Kondensation näher einzugehen, nämlich auf die der Alkoholsäuren mit Phenolen.

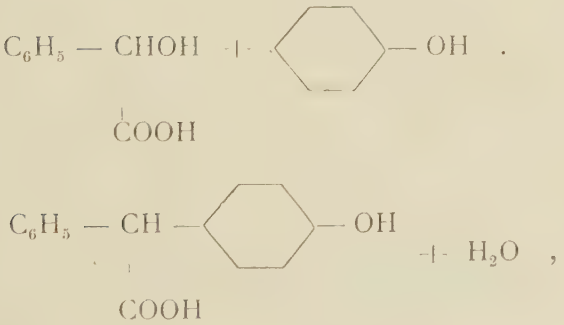
Die erste aromatische Alkoholsäure, die auf ihr Verhalten Phenolen gegenüber untersucht wurde, war die Mandelsäure.

Bistrzycki und Flatau[1] fanden 1895, daß die Säure mit dem gewöhnlichen Phenol entsprechend den folgenden Gleichungen reagiert:

I.



II.



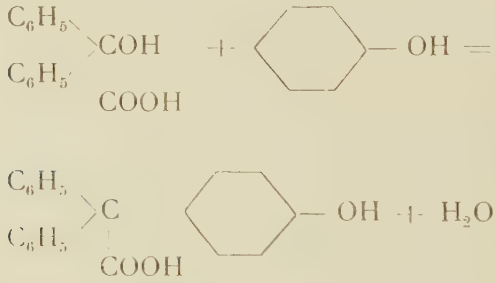
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **28,** 989 [1895] **30,** 124 [1897].

wenn beide Substanzen mit 73 %-iger Schwefelsäure auf 125° erwärmt werden.

Es greift also der Mandelsäurerest dem Phenolhydroxyl gegenüber entweder in die Ortho- oder in die Para-Stellung ein. Im ersten Falle entsteht durch weitere Anhydrisierung der gebildeten o-Oxydiphenylessigsäure das Lacton derselben, während im zweiten Falle die freie p-Oxydiphenylessigsäure erhalten bleibt. Beide Reaktionsprodukte bilden sich in annähernd gleicher Menge, das Lacton zu etwa 40 % die p-Oxysäure zu rund 30 % der theoretisch möglichen Ausbeute.

Diese Reaktion ist im hiesigen Laboratorium eingehend weiter untersucht worden. Bistrzycki und Nowakowski[1] übertrugen sie im Jahre 1901 auf die Benzilsäure, die zugleich Säure und tertiärer aromatischer Alkohol ist.

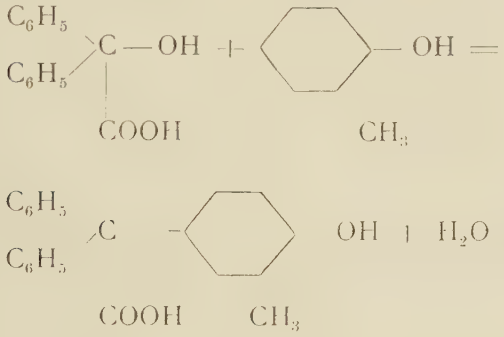
Die Kuppelung mit Phenol ergab hier, anders als bei der Mandelsäure, nur eine Säure und kein Lacton:



Sie wurde ausgeführt in Benzollösung unter Anwendung von Zinntetrachlorid.

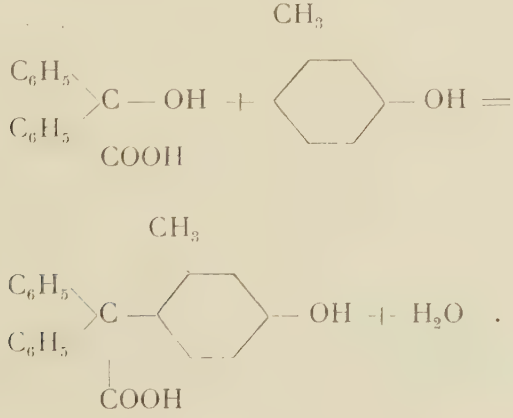
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3063 [1901].

In genau derselben Weise gestaltet sich die Reaktion mit o-Kresol; es entsteht ausschließlich die o-Kresyldiphenylessigsäure, analog wie bei der Mandelsäure:

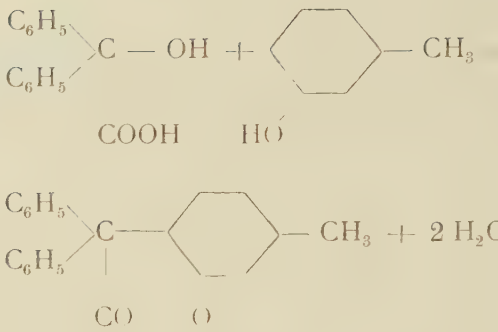


Bei der Kondensation mit m-Kresol hingegen tritt wiederum jener Doppelverlauf der Reaktion ein. Es konnten zwei Produkte isoliert werden, sowohl die m-Kresyldiphenylessigsäure wie das entsprechende Lacton [1]:

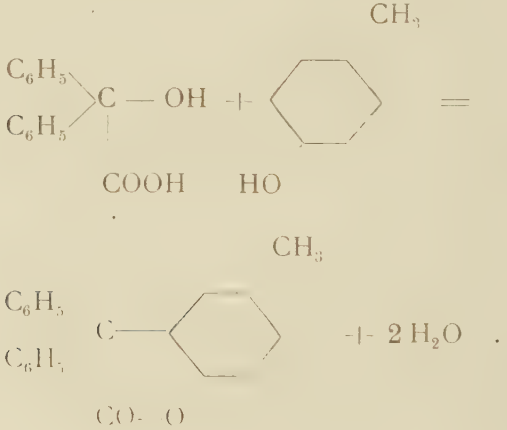
I.



[1] Die Stellung der Methylgruppe in letzterem ist unsicher.

II. 

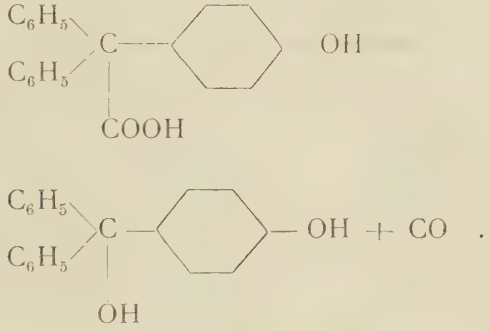
Die Kombination mit p-Kresol ließ a priori nur das Lacton erwarten, was der Versuch bestätigte :



Eine ebenso merkwürdige, wie wichtige Erweiterung erfuhr die letztbesprochene Arbeit durch eine neue Beobachtung von Bistrzycki und Herbst[1] welche fanden, daß die p-Oxytriphenylessigsäure beim Lösen in konzen-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3073 [1901].

trierter Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ Kohlenoxyd abspaltete. Das hinterbleibende Produkt erwies sich als p-Oxytriphenylcarbinol:

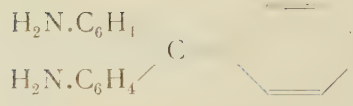


Dieses Oxycarbinol hat dadurch ein großes Interesse erlangt, daß es auf verschiedenen Wegen in ein inneres chinoïdes Anhydrid, das Diphenylchinomethan oder p-Fuchson[1]:

überführt werden konnte, welches als das Chromogen der Auringruppe und damit auch als die theoretische Grundlage der Fuchsingruppe zu betrachten ist:

Aurin.

[1] v. Baeyer und Villiger Ber. d. D. chem. Ges. **37,** 2856 [1904]. Vergleiche auch Seite 3209.



Fuchsinbase (von Homolka) [1].

Die Kohlenoxydabspaltung wurde zugleich bei der o-Kresyldiphenylessigsäure und der m-Kresyldiphenylessigsäure von Bistrzycki und Zurbriggen [2] studiert, wo sie analog wie bei der o-Oxytriphenylessigsäure verlief.

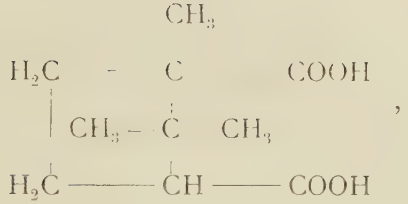
Die p-Oxytriphenylessigsäure (und ihre Substitutionsprodukte) sind tertiäre Säuren. Die Vermutung lag nahe, daß die leichte Kohlenoxydabspaltung, welcher sie zugänglich sind, auf ihren tertiären Charakter zurückzuführen sei. Würde diese Reaktion bei den primären und sekundären Säuren gleich leicht verlaufen, so würde sie bei dieser in so großer Zahl und so genau untersuchten Säuren wohl schon längst entdeckt worden sein.

In Wirklichkeit aber dürfte nach Bistrzycki bei einwertigen primären oder sekundären Säuren (außer der Ameisensäure) eine Eliminierung von Kohlenoxyd aus der Karboxylgruppe noch nicht beobachtet worden sein, während die einzige Reaktion dieser Art, die vor den Feststellungen von Bistrzycki und seinen Schülern bekannt war, gerade bei einer tertiären Säure, der Kampfersäure [3].

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **33,** 758 [1900]. v. Baeyer und Villiger **37,** 1184, 2848 [1904]. Vergleiche auch A. Hantzsch **37,** 3434 [1904].

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 3558 [1903].

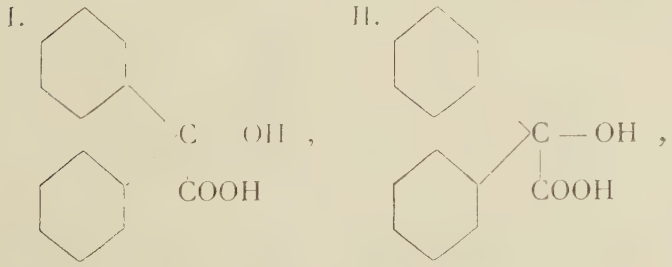
[3] Ph. Walter, Ann. de Chim. et de Phys. 3. Série **9,** 77 [1843].



aufgefunden worden war.

Um festzustellen, ob wirklich nur die tertiären Säuren der Kohlenoxydentziehung zugänglich seien, beziehungsweise in welchem Maße dieselbe auch bei primären und sekundären durchführbar sei, ist im hiesigen Laboratorium eine Anzahl von Untersuchungen im Gange. Die bisher untersuchten tertiären Säuren haben alle die in Rede stehende Reaktion mehr oder minder leicht gezeigt, während sie bei sekundären oder primären Säuren entweder nur unvollkommen verlaufen oder ganz ausgeblieben ist.

Zu dieser Gruppe von Untersuchungen gehört die vorliegende Arbeit, die ich auf Veranlassung des Herrn Professors Dr. A. Bistrzycki unternommen habe. Sie bezweckt zunächst, zu ermitteln, ob die der Diphenylglycolsäure oder Benzilsäure (I) ganz analog gebaute Diphenylenglycolsäure (II),



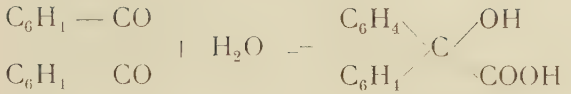
sich mit Phenolen in der gleichen Weise kondensieren läßt wie die Benzilsäure. In zweiter Linie sollten die hierbei zu erwartenden Produkte der quantitativen Kohlenoxydabspaltung unterworfen werden, wobei es hauptsächlich darauf ankam, festzustellen, ob die Reaktion auch hier quantitativ verlaufe. Weiter bestand die Absicht, die hinterbleibenden Produkte, wenn angängig, zu isolieren und zu charakterisieren. Dieser letztere Plan ließ sich, wie vorweg bemerkt werden möge, noch nicht durchführen.

Über das Ergebnis der ersten beiden Untersuchungsrichtungen handelt der experimentelle Teil. Ehe wir uns dazu wenden, sollen hier noch einige Angaben über die Diphenylenglycolsäure Platz finden.

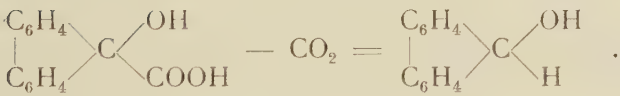
Diese Säure ist von Heinrich Caro[1] entdeckt worden, als er Phenanthrenchinon mit Kali- oder Natronlauge kochte. Er untersuchte sie nicht näher, sondern überließ dies Baeyer, der sie von seinem Schüler Paul Friedländer[2] eingehend studieren ließ. Sehr bald darauf beschäftigten sich auch Anschütz und Japp[3] mit der Säure und stellten fest, daß sie (als Natriumsalz) bei Anwendung selbst sehr verdünnter, siedender Natronlauge aus Phenanthrenchinon gebildet wird.

Die Konstitution der Säure hat Baeyer von Anfang an richtig erkannt, indem er sie mit der Benzilsäure in Parallele stellte. Wie letztere Säure aus Benzil unter Wasseraufnahme und Umlagerung entsteht, so bildet sich die Diphenylenglycolsäure aus Phenanthrenchinon:

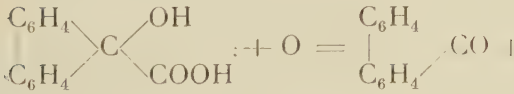
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **10**, 125 [1877].
[2] Ebenda, S. 126, 534.
[3] Ebenda, **11**, 211 (1878).



Für ihre Natur als Fluorenderivat spricht, daß die Säure, wenn sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt wird, Kohlendioxyd und Wasser abspaltet und den von Barbier [1] beschriebenen Fluorenäther bildet, sowie daß das Natriumsalz der Säure, wenn man überschüssige Natronlauge im Rohr bei 160° darauf einwirken läßt, Fluorenalkohol liefert :

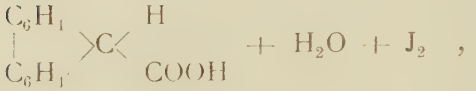


Auch die Oxydation und die Reduktion der Diphenylenglycolsäure stehen mit der angenommenen Konstitution im besten Einklang. Bei ersterer bildet sich quantitativ Diphenylenketon :

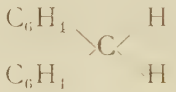


[1] Ber. d. D. chem. Ges. **8,** 829 (1875).

bei letzterer Fluorencarbonsäure:



die, über ihren Schmelzpunkt längere Zeit erhitzt, in Kohlendioxyd und Fluoren,



zerfällt.

Noch sei bezüglich der Diphenylenglycolsäure erwähnt, daß sie, aus Wasser umkrystallisiert und über Schwefelsäure getrocknet, die einem halben Molekül entsprechende Menge Krystallwasser enthält, das bei 80° fortgeht. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit tief indigoblauer Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Die Ausgangsmaterialien

zu der nachstehenden Untersuchung, nämlich das Phenanthrenchinon, die drei Kresole, das Anisol, sowie die Brenztraubensäure entstammten der chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

Darstellung der Diphenylenglycolsäure,

Die Literatur gibt über die Darstellung der Diphenylenglycolsäure unzureichenden Aufschluß, weshalb hier die von mir ausgearbeitete Vorschrift zur Gewinnung der Säure mitgeteilt werden soll.

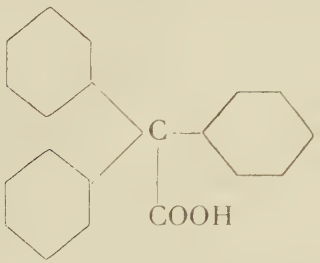
10 g fein gepulvertes Phenanthrenchinon rührt man in einer gewöhnlichen Abdampfschale mit etwa 90 ccm 10 %-iger Natronlauge an, erhitzt die Mischung dann zum lebhaften Sieden und erhält sie 1 $^1/_4$—1 $^1/_2$ Stunden im Kochen, unter steter Erneuerung des verdampfenden Wassers. Dabei geht das Phenanthrenchinon in Lösung

bis auf einen kleinen Teil, der, getrocknet, ein schmutzig-grünes Pulver darstellt und ungefähr 0,5—0,7 g wiegt. Die dunkelbraunrote Lösung wird nunmehr abfiltriert, noch heiß mit ungefähr 200—300 ccm Wasser versetzt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Allmählich scheidet sich dann die Diphenylenglycolsäure in Form von gelblich gefärbten Kryställchen aus. Das Umkrystallisieren geschieht am besten aus siedendem Wasser, worin die Säure leicht löslich ist. Schon nach einmaliger Krystallisation erhält man etwa 7 g fast farblose, seidenglänzende Blättchen, die den Schmelzpunkt 162° zeigen, wenn sie durch längeres Trocknen bei 80° entwässert worden sind.

I.

Diphenylenglycolsäure und Phenol.

ms-(p-Oxyphenyl-)fluoren-ms-carbonsäure,



2 g krystallwasserfreie Diphenylenglycolsäure (1 Mol.) und 0,95 g krystallisiertes Phenol (1 Mol.) werden am Rückflußkühler mit 40 ccm Benzol zum Sieden erhitzt, wobei eine vollständige Lösung nicht eintritt. Dieselbe erfolgt erst, wenn 2,5 g Zinntetrachlorid in kleinen Anteilen zugefügt werden. Unter Aufschäumen nimmt das Gemisch alsbald eine orangerote Färbung an, deren Nüance allmählich dunkler wird. Nach $^1/_1$-stündigem Kochen ist die Reaktion beendet. Wendet man weniger Benzol an als 40 ccm, so scheidet sich ein Teil des Reaktionsproduktes harzig ab. Um die Hauptmenge des Zinntetrachlorides zu entfernen, wird die Mischung nach dem Erkalten zunächst wiederholt mit Wasser durchgeschüttelt, worauf der hinterbliebenen Benzolschicht (Seite 25) die gebildete Oxysäure

nebst etwa unveränderter Ausgangssäure durch Schütteln mit Natriumcarbonatlösung entzogen wird. Die nur wenig getrübte alkalische Schicht wird abfiltriert und mit stark verdünnter Salzsäure übersättigt. Es scheidet sich ein gut filtrierbarer, weißer Niederschlag ab, der abfiltriert, mit nicht zu warmem Wasser etwas ausgewaschen und auf porösem Porzellan vollständig getrocknet wird. Beim Umkrystallisieren aus wenig Benzol wird er in Form von Krystalldrusen erhalten, die aus dicht aneinander gelagerten, farblosen, mikroskopischen Blättchen bestehen. Das Rohprodukt zersetzt sich unter Gasentwicklung bei nicht konstanter Temperatur (ungefähr zwischen 90 und 105°). Die aus Benzol krystallisierte Verbindung schmilzt lufttrocken gleichfalls unter starker Gasentwicklung bei etwa 98° — nicht ganz scharf. — Sie enthält nämlich ein Molekül Krystallbenzol, wie die Analyse der im Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab (Analyse I). Diese Benzolverbindung ist auffallend beständig. Sie konnte sogar im Vakuum über Paraffin bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden, ohne das Benzol zu verlieren (Analyse II). Selbst bei 70—75° wird das Krystallbenzol nur langsam abgespalten. Dabei färbt sich die Substanz ziemlich stark rötlich und erleidet teilweise eine tiefergreifende Zersetzung, sodaß eine direkte Bestimmung des Krystallbenzols nicht möglich war. Dagegen gelang es einmal, die vorliegende Verbindung aus verdünntem Alkohol (bei längerem Stehen der Lösung) gut krystallisiert zu erhalten, aus dem sie sich sonst meist in öliger Form abschied. Diese letzteren Krystalle erwiesen sich bei der Analye (III) als benzolfrei.

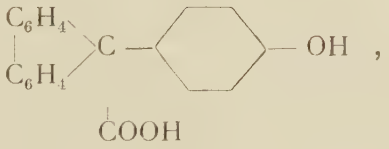
I. 0.1765 g Substanz gaben
0.5323 g Kohlendioxyd und
0.0835 g Wasser.

II. 0,2010 g Substanz gaben
0,6058 g Kohlendioxyd und
0,0952 g Wasser.

III. 0,2135 g Substanz gaben
0,6205 g Kohlendioxyd und
0,0929 g Wasser.

	Gefunden :			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_{20}H_{14}O_3 + C_6H_6$	$C_{20}H_{14}O_3$:
C	82,25	82,19	79,26	82,10 %	79,47 %
H	5,26	5,26	4,84	5,26 %	4,63 %.

Die Entstehungsweise der vorliegenden Substanz, ihre Säurenatur und ihre Zusammensetzung lassen keinen Zweifel, daß sie die erwartete ms-(p-Oxyphenyl-)fluoren-ms-carbonsäure,



vorstellt. Wie ein Blick auf die Formel lehrt, kann die Säure auch als p-Oxyphenyl-diphenylen-essigsäure bezeichnet werden.

Die krystallbenzolhaltige Säure ist schon in der Kälte sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, dagegen in kaltem Benzol ziemlich schwer löslich. Von siedendem Ligroïn wird sie nur in geringem Maße aufgenommen [1], noch weniger von Wasser. In konzentrierter

[1] Kann aber aus großen Mengen desselben krystallisiert werden, wie erst nachträglich festgestellt wurde.

Schwefelsäure löst sich die reine, benzolhaltige Oxyphenylfluorencarbonsäure bei gelindem Anwärmen mit hell rosavioletter Farbe, die bei stärkerem Erhitzen tief rot-violett mit einem Stich ins Bräunliche wird.

Wenn die Säure bei der Darstellung bisweilen rötlich gefärbt ausfiel, so war dies, wie die Erfahrung gelehrt hat, lediglich dem Umstande zuzuschreiben, daß die Ausgangsmaterialien nicht von genügender Reinheit gewesen waren.

Die Säure wurde als Rohprodukt in einer Ausbeute von etwa 72 % der theoretisch möglichen erhalten. Es lag daher von vorneherein die Vermutung nahe, daß bei der Reaktion noch eine zweite Verbindung entstanden wäre, ähnlich wie bei der Kondensation von Mandelsäure mit Phenol [1]. Diese Voraussicht hat sich in der Tat bestätigt (s. Seite 25).

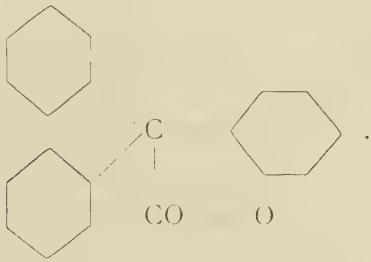
Das Zinksalz der Säure, erhalten durch Zusatz von Zinksulfat zu einer Lösung der Carbonsäure in möglichst wenig Ammoniak, ist ein weißer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag, der krystallwasserfrei ist und nahezu die Zusammensetzung des normalen Salzes besitzt. Zur Analyse wurde das Salz mit Salpetersäure im Rohr zwei Stunden auf 280° erhitzt, die erhaltene klare Lösung im Tiegel zur Trockene verdampft und der Rückstand (Zinknitrat) vorsichtig geglüht.

0,1790 g Substanz gaben
0,2063 g Zinkoxyd.

Gefunden :	Berechnet für $C_{40}H_{26}O_6Zn$:
9,2 % Zink	9,8 % Zn.

[1] Bistrzycki und Flatau, Ber. d. D. chem. Ges. **30**, 124 (1897).

ms-(o-Oxyphenyl-)fluoren-ms-carbonsäurelacton,



Bei der Verarbeitung des Reaktionsgemisches aus Diphenylenglycolsäure und Phenol war eine Benzolschicht (Seite 21) erhalten worden, die mit Sodalösung durchgeschüttelt und dann von letzterer abgehoben worden war. Sie wurde nunmehr in einer Krystallisierschale verdunsten gelassen und hinterließ ein krystallisiertes Produkt, das, aus Benzol-Ligroïn umkrystallisiert, mikroskopische, doppelbrechende Pyramiden mit abgestumpften Ecken bildete. Es ist in kaltem Benzol leicht löslich, ziemlich leicht auch in siedendem Eisessig, erheblich schwerer in kochendem absolutem Alkohol. Aus letzteren beiden Mitteln krystallisiert es beim Erkalten. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 213°. Die Analyse des bei 100° getrockneten Produktes bestätigte die Formel des erwarteten o-Oxysäurelactons.

0,1131 g Substanz ergaben
0,3515 g Kohlendioxyd und
0,0438 g Wasser.

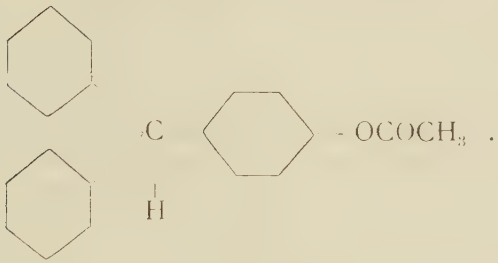
Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{12}O_2$:
C = 84,76 %	84,50 %
H = 4,33 %	4,23 %.

Damit stimmt der neutrale Charakter des Produktes überein. Von normaler Kalilauge wird es beim kurzen Kochen nur in geringer Menge aufgenommen, was nicht verwunderlich ist, da ähnliche Lactone, z. B. das aus Benzilsäure und p-Kresol [1], gegen kochende Alkalilauge ebenfalls recht widerstandsfähig sind. Wird das vorliegende Lacton mit mäßig starker (ungefähr 20 %-iger) Kalilauge einige Zeit gekocht, so erhält man eine trübe Lösung, die auf Wasserzusatz klar wird. Sie enthält offenbar das Kaliumsalz der entsprechenden Oxysäure. Es gelang nicht, dieselbe im freien Zustand zu isolieren. Selbst beim vorsichtigen Ausfällen mit verdünnter Salzsäure ging sie wenigstens großenteils in das in Sodalösung unlösliche Lacton zurück.

Die Ausbeute in der dieses Lacton erhalten wurde, ist nicht groß. 2 g Diphenylenglycolsäure lieferten z. B. 0,4 g nicht umkrystallisiertes, jedoch schon recht reines Lacton (etwa 19 % der theoretisch möglichen Ausbeute).

[1] Bistrzycki und Nowakowski, Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3071 (1901).

ms-(p-Acetoxyphenyl-)fluoren,



Zur näheren Charakterisierung der Oxyphenylfluorencarbonsäure wurde versucht, dieselbe nach der Methode von Liebermann und Hörmann [1] zu acetylieren.

1 g der Säure wurde mit 1 g frisch entwässertem Natriumacetat und 5 ccm Essigsäureanhydrid drei bis fünf Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wurde die breiige Masse mit kaltem Wasser durchgeschüttelt. Schon nach kurzer Zeit wurde das anfänglich ölig ausgeschiedene Produkt fest. Zur vollständigen Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrides wurde die Mischung noch mehrere Stunden stehen gelassen. Das Produkt wurde dann abfiltriert, getrocknet und aus Eisessig umkrystallisiert. So wurden feine Nadeln erhalten vom Schmelzpunkt 139—140° (kurz vorher erweichen sie). Sie sind beim Anwärmen leicht löslich in Eisessig, sowie schon in kaltem Benzol. Das Produkt ist auch aus kochendem Ligroïn krystallisierbar (in Täfelchen).

Analyse der bei 80° getrockneten Verbindung:

0,1998 g Substanz gaben
0,6132 g Kohlendioxyd und
0,0969 g Wasser.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **12,** 1294 (1879).

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_2$:
C = 83,70 %	84,00 %
H = 5,39 %	5,33 %.

Die Analyse zeigt, daß eine bloße Acetylierung des Phenolhydroxyls nicht stattgefunden hat; denn eine Verbindung von der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C - C_6H_4O.COCH_3 = C_{22}H_{16}O_4$$
$$\qquad\quad COOH$$

müßte 76,74 % C und 4,65 % H enthalten. Eine derartige acetylierte Oxysäure müßte sich ferner in verdünnter Sodalösung oder Natronlauge lösen, was bei der vorliegenden Substanz nicht der Fall ist.

Man konnte a priori zweierlei annehmen: Entweder war gleichzeitig mit dem Phenolhydroxyl auch das Säurehydroxyl acetyliert worden unter Bildung eines der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C - C_6H_4O.COCH_3 = C_{24}H_{18}O_5$$
$$\qquad\quad |$$
$$\qquad\quad COO.COCH_3$$

entsprechenden gemischten Säureanhydrides[1], oder es war im Laufe der Acetylierung eine Abspaltung von Kohlendioxyd eingetreten unter Bildung von Acetoxyphenylfluoren,

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH - C_6H_4O.COCH_3 = C_{21}H_{16}O_2 \quad .$$

[1] Wie bei der p-Oxytriphenylessigsäure, Ber. **34**, 3066 (1901).

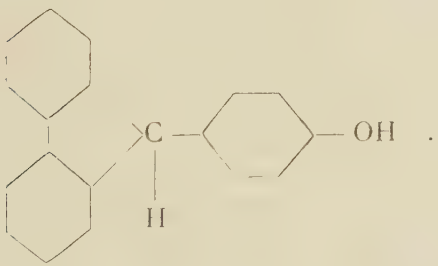
Schon die Analyse entschied zu Gunsten der letztern Formel, da sich für die erste Formel

$$C_{24}H_{18}O_5 \; 74{,}61\ \%\ C \text{ und } 4{,}66\ \%\ H$$

berechnen würden.

Dieses Acetoxyphenylfluoren ist schon von Bistrzycki und Vlekke durch Acetylierung ihres Oxyphenylfluorens erhalten worden. Da dieselben den Schmelzpunkt 143° dafür angeben, wäre ein direkter Vergleich beider Präparate erwünscht gewesen. Er unterblieb indessen, weil von der Substanz von Bistrzycki und Vlekke nichts mehr zur Verfügung stand, und weil die Identität der Körper durch den Vergleich des entsprechenden p-Oxyphenylfluorens aus der ms-(p-Oxyphenyl-)fluoren-ms-carbonsäure mit dem Oxyphenylfluoren aus Fluorenalkohol und Phenol gesichert erschien (Seite 31).

ms-(p-Oxyphenyl-)fluoren,



Nachdem sich bei der Acetylierung gezeigt hatte, wie sehr die p-Oxyphenylfluorencarbonsäure geneigt ist, Kohlendioxyd abzuspalten, wurde versucht, diese Abspaltung durch bloßes Erhitzen herbeizuführen. Dabei war die Entstehung von p-Oxyphenylfluoren zu erwarten, das, wie

erwähnt, bereits von Bistrzycki und Vlekke beschrieben worden war.

1 g der fein gepulverten benzolhaltigen Säure wurde in einem Reagensglase im Schwefelsäurebade ganz langsam über den Schmelzpunkt erhitzt. Sie schmolz unter stürmischer Gasentwicklung, die bis etwa 200° andauerte. Während des Erhitzens wurde ein schwacher Strom trockener Luft durch das Reagensglas, das in einen doppelt durchbohrten Korken ein Gaszu- und ein Gasableitungsrohr trug, geleitet, um das Eindringen von Schwefelsäuredämpfen zu verhindern. Beim Erkalten erstarrte die orangerote Schmelze und bildete eine Masse von deutlicher Krystallstruktur. Ein kleiner Teil war sublimiert und hatte sich oben an den Wandungen des Reagensglases in langen, weißen, wolligen Nädelchen festgesetzt. Die Masse wurde aus Benzol-Ligroïn umkrystallisiert, woraus sie in farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 178—179° (dabei Braunfärbung) erhalten wurde.

Nach dem Trocknen bei 80° bis zur Gewichtskonstanz lieferte die Verbindung folgende Analysenzahlen :

0,1113 g Substanz gaben
0,3605 g Kohlendioxyd und
0,0552 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{19}H_{14}O$:
C = 88,34 %	88,37 %
H = 5,51 %	5,43 %.

Der Körper erwies sich als unlöslich in verdünnter Natriumcarbonatlösung, selbst beim Erwärmen. Dieser Umstand beweist im Verein mit den gefundenen Analysenzahlen, daß die erwartete Kohlendioxydabspaltung stattge-

funden hat. Dementsprechend ist das Produkt identisch mit dem von Bistrzycki und Vlekke beschriebenen Oxyphenylfluoren, sowohl in der Krystallform, wie in den Löslichkeitsverhältnissen. Eine Mischung der beiden Präparate schmolz, wie die Komponenten, bei 178—179°.

Kohlenoxydabspaltung aus der ms-(p-Oxyphenyl-)fluoren-ms-carbonsäure.

Mit Rücksicht auf die in der Einleitung erörterte Fähigkeit der tertiären Säuren, unter der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure Kohlenoxyd abzuspalten, wurde nun auch die p-Oxyphenylfluorencarbonsäure dieser Reaktion unterworfen. Bei einem qualitativen Versuche ließ sich selbst beim starken Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure kein Entweichen von Kohlenoxyd wahrnehmen. Quantitative Untersuchungen dagegen ergaben positive Resultate.

In ein Rundkölbchen von besonderer Form [1], welches ein angeschmolzenes Ableitungsrohr besitzt, wird die abgewogene Menge der krystallbenzolhaltigen Carbonsäure gebracht. Das Kölbchen wird durch einen dreifach durchbohrten Gummipfropfen geschlossen, der ein Gaszuleitungsrohr, einen Hahntrichter mit konzentrierter Schwefelsäure und ein Thermometer trägt. Nachdem die Luft aus dem Apparat durch einen Strom trockenen Kohlendioxyds (entwickelt aus Natriumbicarbonat) verdrängt ist, wird die Schwefelsäure, etwa 40 ccm, einfließen gelassen, das Kölbchen erhitzt und die entweichenden Gase über Kalilauge im Schiff'schen Apparat [2] aufgefangen. Bei etwa 120—

[1] Zu beziehen von der Firma Dr. Bender und Dr. Hobein, Zürich.

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **13**, 885 (1880).

130° beginnt die Entwicklung von Kohlenoxyd, wird bei 160—170° am stärksten und ist bei ungefähr 220° beendet.

0,2139 g Substanz gaben
6 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
18° und 710 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_3 . C_6H_6 — CO$:
3,03 % CO	7,3 % CO.

Wie man sieht, entspricht die gefundene Zahl nicht der berechneten. Demnach liegt hier die erste tertiäre Säure vor, bei welcher die Kohlenoxydabspaltung nicht quantitativ erfolgt. Der Grund für diese Abweichung vom erwarteten Verhalten, speziell vom Verhalten der p-Oxytriphenylessigsäure ist höchst wahrscheinlich darin zu suchen, daß die vorliegende Säure bei der für die Kohlenoxydabspaltung erforderlichen Temperatur auch schon Kohlendioxyd abspaltet. Daß letztere Zersetzung beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (Siedepunkt 138°) glatt vor sich geht, wurde oben (Seite 28) gezeigt. Es liegt deshalb sehr nahe, anzunehmen, daß sich die Säure beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 120—220° wenigstens zum Teil gleich verhält.

Versuche zur direkten Feststellung dieser Vermutung stießen auf Schwierigkeiten. Es wurde z. B. die Säure mit konzentrierter Schwefelsäure in dem oben beschriebenen Apparate auf 150° erhitzt, während ein trockener, kohlensäurefreier Luftstrom hindurchgeleitet wurde. Die entweichenden Gase strichen zunächst durch eine 10 %-ige Lösung von Chromsäure (zur Absorption von Schwefeldioxyd), sodann durch klares Barytwasser, das gegen den Zutritt von Kohlensäure aus der Luft gesichert war. In der

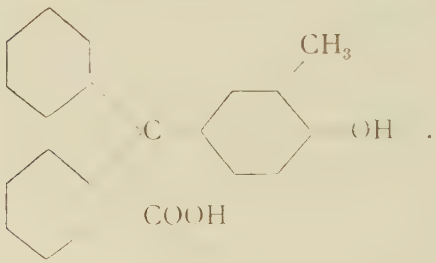
Tat wurde ein Niederschlag von Baryumcarbonat beobachtet. Allein es läßt sich nicht behaupten, daß das so nachgewiesene Kohlendioxyd aus der Carboxylgruppe der ms-(p-Oxyphenyl-)fluorencarbonsäure stammte und nicht etwa durch Oxydation der Säure vermittelst der Schwefelsäure gebildet worden war. In der Chromsäurelösung war Schwefelsäure in reichlicher Menge nachweisbar. Doch ließ sich wieder nicht angeben, ob dieselbe von oxydiertem Schwefeldioxyd oder von etwa mitgerissenen Schwefelsäuredämpfen herrührte — kurz die experimentelle Entscheidung der Frage steht noch aus.

Es sei übrigens darauf hingewiesen, daß die p-Oxyphenylfluorencarbonsäure und die p-Oxytriphenylessigsäure nicht ganz analog gebaut sind. Bei letzterer Säure ist das Kohlenstoffatom, an dem die Carboxylgruppe haftet, durch Kohlenstoffbindung an drei einwertige Reste gebunden, bei ersterer Säure dagegen, ist dieses Kohlenstoffatom mit einem ein- und einem zweiwertigen Radikal verknüpft.

II.

Diphenylenglycolsäure und o-Kresol.

ms-(p-Oxy-m-tolyl-)fluorencarbonsäure oder ms-(o-Kresolyl)-diphenylenglycolsäure [1],



Die Kondensation mit o-Kresol gestaltet sich analog der mit Phenol (Seite 21). Zur Verwendung gelangten 2 g Diphenylenglycolsäure, 0,97 g o-Kresol und 2,5 g Zinntetrachlorid. Die o-Kresolyldiphenylenglycolsäure setzt sich nicht in so dichter Form ab, wie die Oxyphenylsäure, vielmehr in voluminösen Flocken. Um sie von etwa unveränderter Diphenylenglycolsäure zu trennen, wird sie mehrmals mit heißem Wasser gewaschen, wobei sie in eine viel festere, kompaktere Masse übergeht. Anfänglich ist sie weiß, nimmt aber an der Luft schnell eine rötliche Färbung an, die bei längerem Trocknen des Körpers bei 80° in ein

[1] Vgl. S. 46, Anm.

ziemlich intensives Ziegelrot übergeht. Das Umkrystallisieren geschieht aus Äthylalkohol oder Aceton und Wasser. Dabei werden ziemlich lange, wollig vereinigte Prismen erhalten. Sie schmelzen bei 183—184° unter Gasentwicklung, nach vorhergehender starker Braunfärbung. Ihre Löslichkeit in kaltem Aceton, Methyl- oder Äthylalkohol ist groß, dagegen sind sie in Benzol sogar beim Kochen schwer löslich.

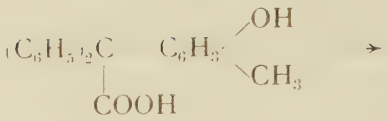
Zur Analyse wurde die Substanz erst im Vakuum über Chlorcalcium, dann bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

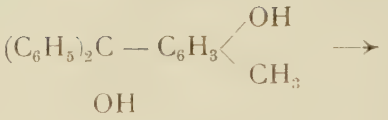
0,1873 g Substanz gaben
0,5466 g Kohlendioxyd und
0,0867 g Wasser.

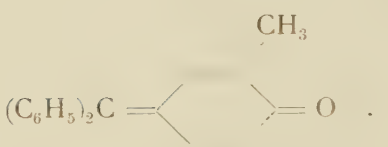
Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_3$:
C = 79,59 %	79,74 %
H = 5,14 %	5,06 %.

Die in der Überschrift gegebene Formel stützt sich auf die Entstehungsweise, die Zusammensetzung und das Verhalten der Verbindung. Die Annahme, daß der Fluorenrest in die p-Stellung zum Hydroxyl eingegriffen hat und nicht etwa in die p-Stellung zum Methyl, entspricht der allgemeinen Erfahrung, daß das Hydroxyl einen stärkeren orientierenden Einfluß ausübt, als das Methyl, wie es sich z. B. auch bei der Kondensation von Benzilsäure mit o-Kresol gezeigt hat. In letzterem Falle folgt nämlich die p-Stellung des Hydroxyls daraus, daß das aus der o-Kresolyldiphenylessigsäure durch Kohlenoxydabspaltung erhaltene o-Kresolyldiphenylcarbinol durch intramolekulare Wasserabspaltung in ein Chinoïd übergeht [1]:

[1] Bistrzycki und Zurbriggen, Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3562 (1903).







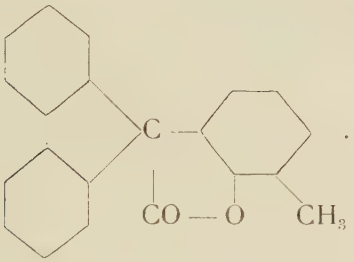
das wegen seiner Analogie mit dem p-Fuchson [1] als para-Chinoïd zu betrachten ist.

Abweichend von der Benzilsäure [2] liefert die Diphenylenglycolsäure bei der Kondensation mit o-Kresol nicht ausschließlich die obige p-Oxysäure, sondern auch geringe Mengen des entsprechenden o-Oxysäurelactons, und zwar betrug die Ausbeute an roher p-Oxysäure 2,2—2,3 g, gleich 82 % der theoretisch möglichen Menge, während nur 0,3 g des gleich zu beschreibenden Lactons, gleich 14 % der berechneten Menge, erhalten wurden.

[1] Über diese Bezeichnung siehe v. Baeyer und Villiger; Ber. d. D. chem. Ges. **37,** 2856, 3209 (1904).

[2] Bistrzycki und Nowakowski; Ebenda **34,** 3072 (1901).

ms-(o-Oxy-m-tolyl-)fluorencarbonsäurelacton,



Die im Verlaufe der Kondensation von Diphenylenglycolsäure und o-Kresol erhaltene Benzolschicht, der die eben beschriebene p-Oxysäure entzogen worden war, hinterließ beim Verdunsten einen nicht unbeträchtlichen Rückstand, der intensiv rot gefärbt war. Dieses mit Krystallen durchsetzte Produkt wurde in viel Benzol aufgenommen und mit Ligroïn versetzt, sodaß die Lösung noch klar blieb. Bei 24-stündigem Stehen dieser Lösung schieden sich gut ausgebildete, wasserklare Täfelchen mit schräg abgestumpften Begrenzungsflächen aus, deren Schmelzpunkt bei $147\frac{1}{2}$—149° lag. Die bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Verbindung lieferte folgende Analysenzahlen:

0,1218 g Substanz gaben
0,3782 g Kohlendioxyd und
0,0543 g Wasser.

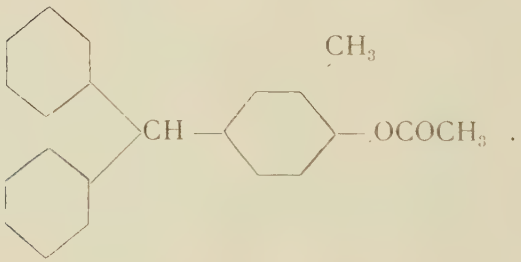
Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{14}O_2$:
C = 84,68 %	84,56 %
H = 4,95 %	4,69 %.

Diese Zahlen entsprechen dem erwarteten Lacton. Der Lactoncharakter der vorliegenden Verbindung zeigt sich

auch im Verhalten gegen normale Kalilauge, von welcher sie in der Kälte gar nicht, wohl aber bei andauerndem Kochen aufgenommen wird.

In Benzol ist das Lacton schon in der Kälte leicht löslich; es ist auch aus kochendem Alkohol gut umkrystallisierbar, aus welchem es in Täfelchen von quadratischer Form herauskommt, die, von oben gesehen, scheinbar von gekreuzten Diagonalen durchzogen sind. Auch in kaltem Eisessig löst sich die Verbindung leicht. Von konzentrierter Schwefelsäure wird das Lacton selbst beim Anwärmen nur schwer gelöst und zwar ohne Färbung, wenn man nicht zu stark erwärmt.

ms-(p-Acetoxy-m-tolyl-)fluoren,



Um die p-Oxysäure aus o-Kresol näher zu charakterisieren, wurde sie in der Seite 34 geschilderten Weise der Acetylierung unterworfen.

Das zunächst in Form eines dicken, rosa gefärbten Öles erhaltene Produkt wird bei 24-stündigem Stehen allmählich fest. Es wird dann gut mit Wasser ausgewaschen und auf porösem Ton getrocknet. Aus Benzol-Ligroïn krystallisiert es bei starker Abkühlung in farblosen, zu Rosetten gruppierten Prismen vom Schmelzpunkt 95—97°; die in kaltem Benzol sehr leicht, in kaltem Eisessig

leicht löslich sind und sogar von siedendem Ligroïn ganz beträchtlich aufgenommen werden.

Die bei 60° getrocknete Verbindung führte bei der Analyse zu folgenden Zahlen :

0,1825 g Substanz lieferten
0,5630 g Kohlendioxyd und
0,0947 g Wasser.

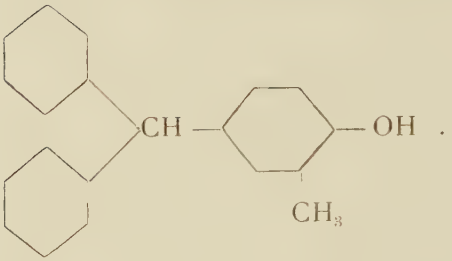
Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_2$:
C = 84,14 %	84,07 %
H = 5,76 %	5,73 %.

Diese Werte wie auch die Unlöslichkeit der Verbindung in Natriumcarbonatlösung lassen erkennen, daß die Acetylierung auch hier (vergleiche Seite 28) unter Abspaltung von Kohlendioxyd verlaufen ist, daß also das ms-(p-Acetoxy-m-tolyl-)fluoren vorliegt. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird sich dasselbe auch durch Acetylierung des aus Fluorenalkohol und o-Kresol zu erwartenden Produktes erhalten lassen — doch steht der Versuch noch aus.

Versuche zur Acetylierung der obigen p-Oxysäure ohne gleichzeitige Abspaltung von Kohlendioxyd wurden in zweierlei Weise ausgeführt. Zunächst wurde die Säure statt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, mit Acetylchlorid allein erwärmt, da es möglich erschien, daß letzteres, das viel niedriger als das Anhydrid siedet (51° statt 138°), die Carboxylgruppe intakt lassen würde. Leider wurde nur ein Öl erhalten, das zum Krystallisieren nicht zu bringen war. Den gleichen Mißerfolg hatte ein Versuch, die Oxysäure in der kürzlich von Bistrzycki und Herbst[1] angedeuteten Art zu acetylieren.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **35**, 3567, Anmerk. 1 (1903).

ms-(p-Oxy-m-tolyl-)fluoren,



Ganz so wie die p-Oxyphenylfluorencarbonsäure (Seite 28) verliert auch ihr Homologes aus o-Kresol Kohlendioxyd beim Erhitzen über den Schmelzpunkt.

Bei ungefähr 190° tritt eine stürmische Gasentwicklung ein, die zwischen 215 und 220° beendet ist. Die erstarrte, tief dunkelrote, glasige Schmelze wurde in Benzol aufgenommen und lieferte beim Verdunsten des Lösungsmittels rot gefärbte Krystalle, die, auf porösen Ton gestrichen, alsbald an Färbung verloren. Ein zweites Umkrystallisieren aus Benzol (unter teilweiser Verdunstung desselben) führt zu farblosen, sechsseitigen Prismen, die bei 165—166° unter Braunfärbung schmelzen.

Sie sind leicht löslich in kaltem Alkohol oder Benzol, noch leichter in Äther, schwer löslich in kochendem Ligroïn.

Die Unlöslichkeit in verdünnter Natriumcarbonatlösung deutet auf die Abspaltung von Kohlendioxyd, die durch die Analyse bestätigt wird.

Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung:

0,1648 g Substanz lieferten
0,5324 g Kohlendioxyd und
0,0884 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{16}O$:
C = 88,11 %	88,23 %
H = 5,96 %	5,88 % .

Kohlenoxydabspaltung
bei der ms-(p-Oxy-m-tolyl-)fluorencarbonsäure.

Der bei der Oxyphenylfluorencarbonsäure beschriebene Versuch zur Kohlenoxydabspaltung wurde nun auch auf die vom o-Kresol abgeleitete Säure übertragen.

Die Ausführung erfolgte in der Seite 31 angegebenen Weise, doch wurde diesmal zwischen das Kölbchen und den Schiff'schen Apparat ein Cylinder mit Natriumbicarbonatlösung eingeschaltet zum Auffangen der schwefligen Säure, die sich durch Reduktion der Schwefelsäure bei höherer Temperatur bilden konnte. Die o-Kresolylfluorencarbonsäure löst sich in der Schwefelsäure mit charakteristischer, an Kaliumpermanganatlösung erinnernder Färbung. Bei 140° treten die ersten Kohlenoxydblasen auf. Bei 160° ist die Gasentwicklung am intensivsten und nimmt sodann stetig ab bis 180°. Die Temperatur wurde noch bis 220° gesteigert, ohne daß noch eine Volumzunahme konstatiert werden konnte.

0,1629 g Substanz gaben
10,5 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
19° und 720 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_3 - CO$:
CO 7,04 %	CO 8,9 % .

Das aufgefangene Gas brannte mit rein blauer Flamme.

Die Bestimmung der schwefligen Säure in der zwischengeschalteten Bicarbonatlösung erfolgte titrimetrisch, indem man die Lösung mit Wasser zu 100 ccm auffüllte und einen aliquoten Teil mit überschüssiger $^1/_{10}$-normaler Jodlösung versetzte, darauf, nach $^1/_4$-stündigem Stehen, mit $^1/_{10}$-normaler Natriumthiosulfatlösung zurücktitrierte.

10 ccm Natriumbicarbonatlösung	
5 ccm Jodlösung	
4,2 ccm Natriumthiosulfatlösung	
1 ccm Jodlösung entspricht	0, 0032 g SO_2
0,8 ccm Jodlösung entsprechen	0,00256 g »
100 ccm Natriumbicarbonatlösung enthielten also	0, 0256 g SO_2.

In ccm ausgedrückt:

$$2{,}8611 \text{ g } SO_2 = 1000 \text{ ccm},$$
$$0{,}0256 \text{ g } SO_2 = y \text{ »}$$
$$y = 8{,}9 \text{ ccm } SO_2.$$

Nach der inzwischen erschienenen Abhandlung von Ruff und Jeroch[1] ist der gefundene Wert von schwefliger Säure nicht zuverlässig; doch wurde von einer Wiederholung des Versuches abgesehen, weil die erhaltene Menge von schwefliger Säure ohnehin nicht als Konstante angesehen werden kann und soll. Sie wird ohne Zweifel von der Dauer des Erhitzens, der Menge der angewandten Schwefelsäure und der Höhe der Temperatur abhängig sein. Durch die Bestimmung wurde nur bezweckt, nachzuweisen, daß nur eine geringe Oxydation der Substanz

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **38**, 409 (1905). Vergl. dazu Rupp, ebenda, S. 1903.

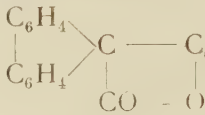
stattgefunden hatte. Ob ein Teil des erhaltenen Kohlenoxydes dieser Oxydation entstammte, läßt sich nicht entscheiden: jedenfalls hat auch die vorliegende Säure keine quantitative Kohlenoxydabspaltung erfahren [1]. Hier, wie übrigens auch im vorigen Falle (Seite 31), wurde die Schwefelsäurelösung nach dem Erhitzen und Wiedererkalten in Wasser gegossen, ohne daß eine Abscheidung erfolgte. Wahrscheinlich hat die Oxyphenylfluorencarbonsäure und ihr Homologes neben der Kohlenoxydabspaltung auch eine Sulfonierung erfahren — worüber noch weitere Untersuchungen anzustellen sind.

[1] Spätere, noch nicht veröffentlichte Versuche von Bistrzycki und v. Siemiradzki haben erwiesen, daß konzentrierte Schwefelsäure schon von etwa 160° an Kohlenoxyd zu oxydieren vermag. Möglicherweise liegt hierin die Erklärung dafür, daß in diesem, wie auch im vorigen Falle (Seite 32) weniger als die berechnete Menge an Kohlenoxyd erhalten wurde.

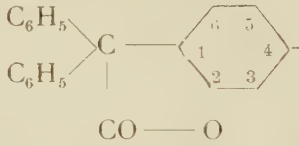
III.

Diphenylenglycolsäure und m-Kresol.

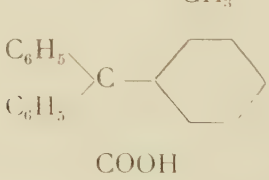
ms-(m-Kresolyl-)fluoren-ms-carbonsäurelacton,



Die Kondensation der Benzilsäure mit m-Kresol[1] liefert das zu erwartende m-Kresolyldiphenylessigsäurelacton (vergl. S. 46, Anm.),



zu etwa 40 % der theoretisch möglichen Menge neben der entsprechenden p-Oxysäure,



die in stark wechselnder Menge (21—40 %) der berechneten erhalten wurde.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3069 (1901).

Die analogen Produkte entstehen bei der entsprechenden Kondensation der Diphenylenglycolsäure; doch tritt hier die Menge der gebildeten p-Oxysäure noch mehr zurück. Sie beträgt nur ungefähr $^1/_3$ der erhaltenen Ausbeute an Lacton. Zudem erwies sich die Säure als so schwer krystallisierbar, daß sie bisher noch nicht näher untersucht worden ist.

Die Kondensation wurde wieder in der beim Phenolprodukt geschilderten Weise ausgeführt (Seite 21 und 25).

Die beim Abdunsten des Benzols hinterbleibende Masse bestand aus kleinen Krystallen, zwischen die eine rote, dickölige Verunreinigung eingelagert war. Dieses Rohprodukt wurde durch Aufstreichen auf Ton von dem Öl befreit und aus Benzol-Ligroïn umkrystallisiert. So wurden schief abgestumpfte, meist zu Aggregaten vereinigte Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 192° lag. Diese sind leicht löslich in kaltem Benzol, leicht auch in heißem Eisessig, ziemlich leicht in kochendem Alkohol: sie krystallisierten aus letzterem in schief abgeschnittenen Prismen. In mäßig konzentrierter Kalilauge sind sie bei einigem Kochen und nachherigem Wasserzusatz löslich. Das Verhalten der mit Essigsäure angesäuerten Lösung ist das gleiche wie beim ersten Lacton (S. 26).

Zur Analyse wurde diese Verbindung noch einmal aus Benzol-Ligroïn umkrystallisiert und bei 90° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

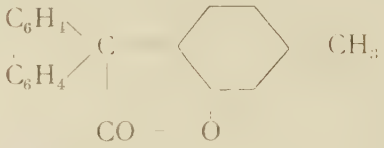
0,1960 g Substanz lieferten
0,6064 g Kohlendioxyd und
0,0840 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{14}O_2$:
C = 84,38 %	84,56 %
H = 4,76 %	4,69 %.

Die Analyse bestätigte also, daß das erwartete Lacton vorlag.

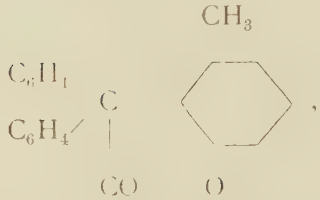
Für dieses Lacton kommen zwei Formeln in Frage:

I.

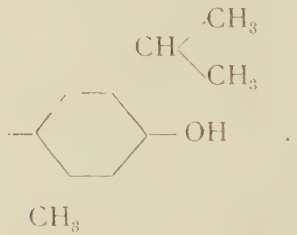


und

II.



von denen die erste die größere Wahrscheinlichkeit besitzt. Da indessen die zweite nicht ganz ausgeschlossen erscheint, so soll der Körper mit einem Namen belegt werden, der beiden Möglichkeiten Rechnung trägt, nämlich mit m-Kresolylfluorencarbonsäurelacton. Die Benennung « m-Kresolyl » ist dabei für den m-Kresolrest gebraucht, analog der Bezeichnung « p-Thymolyl [1] » für das Radikal

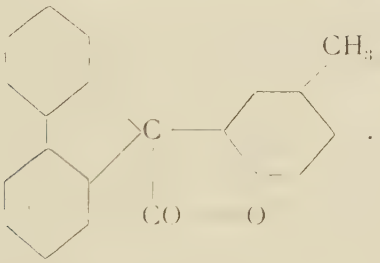


[1] Decker, Ber. d. D. chem. Ges. **35,** 3218, Anm. 1 [1902]. In den aus dem hiesigen Laboratorium stammenden Arbeiten sind die Reste der Kresole — $C_6H_3(CH_3)(OH)$ bisher als « Kresyle » bezeichnet worden. Da indessen, wie sich herausgestellt hat,

IV.

Diphenylenglycolsäure und p-Kresol.

ms-(p-Kresolyl-)fluoren-ms-carbonsäurelacton,



Zur Vervollständigung der Untersuchung wurde auch das p-Kresol mit der Diphenylenglycolsäure kondensiert, das nach der Stellung seiner Substituenten ausschließlich ein Lacton, nicht daneben auch eine p-Oxysäure liefern mußte. Der Versuch wurde wieder, wie auf S. 21 beschrieben, ausgeführt. Die Benzolschicht ergab beim Verdunsten ein rot gefärbtes Öl, das nach Zusatz von Ligroïn alsbald fest wurde. Das Produkt bildet, aus Benzol-Ligroïn umkrystal-

früher, etwa vor 25 Jahren, der Name Kresyl bisweilen bedauerlicherweise für die Reste — $C_6H_4(CH_3)$ (also als überflüssiges Synonym für Tolyl) gebraucht worden ist (vergleiche z. B. das Generalregister I der Ber. d. D. chem. Ges., S. 404), soll in Zukunft, um jede Verwechslung auszuschließen, der Name « Kresolyl » im obigen Sinne bevorzugt werden.

lisiert, wasserhelle, flächenreiche, dicke Täfelchen, deren Schmelzpunkt bei 138° liegt. Zweckmäßiger ist das Umkrystallisieren aus Alkohol. Das Verhalten gegen Kalilauge ist genau das Gleiche wie beim ersten Lacton [1]. In heißem Alkohol ist die Verbindung ziemlich leicht löslich, leicht auch in kaltem Äther oder schwach angewärmten Eisessig, sehr leicht in kaltem Benzol, ziemlich leicht in kochendem Ligroïn.

Analyse des bei 60—70° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Körpers:

I. 0,1584 g Substanz gaben
0,4910 g Kohlendioxyd und
0,0674 g Wasser.

II. 0,1796 g Substanz gaben
0,5591 g Kohlendioxyd und
0,0776 g Wasser.

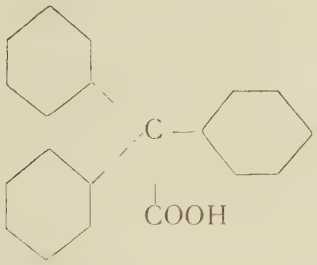
	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{21}H_{14}O_2$:
C	84,54 %	84,90	84,56 %
H	4,74 %	4,80	4,69 %

[1] Seite 26.

V.

Diphenylenglycolsäure und Phenoläther.

ms-(p-Methoxyphenyl-)fluoren-ms-carbonsäure,



Ob die Benzilsäure, die sich so leicht mit Phenolen kondensieren läßt, bei Verwendung von Zinntetrachlorid auch mit Phenoläthern reagiert, ist nicht mit Sicherheit bekannt. Verbindungen wie die p-Methoxytriphenylessigsäure wurden nicht aus der Benzilsäure, sondern aus der Diphenylchloressigsäure und Anisol unter Vermittlung von Aluminiumchlorid erhalten [1].

Es hat sich nun gezeigt, daß sich die Diphenylenglycolsäure mit Hilfe von Zinntetrachlorid leicht mit Anisol, ebenso mit andern Phenoläthern kombinieren läßt und zwar ganz ähnlich wie das Phenol selbst. Zu einer Lösung von 2 g Diphenylenglycolsäure in 40 ccm Benzol wurden

[1] Noch nicht veröffentlichte Untersuchungen von Hans Schmitz aus dem hiesigen Laboratorium.

0,95 Anisol und 2,5 g Zinntetrachlorid hinzugegeben. Die zuerst eintretende gelbliche Färbung steigert sich allmählich zu einem schwachen Rot. Verfährt man weiter in gleicher Weise wie bei den vorangehenden Kondensationen, so erhält man aus der alkalischen Schicht auf Zugabe von Salzsäure ein weißes Produkt, das, mit warmem Wasser dekantiert, zu einer festen Masse zusammenbackt. Dieselbe krystallisiert aus Benzol + wenig Ligroïn in farblosen, zu Krusten vereinigten Aggregaten von mikroskopischen Täfelchen, die bei 144—145° unter Gasentwicklung schmelzen [1]. In kaltem Alkohol sind sie leicht löslich, ebenso in Äther oder Eisessig, weniger in Benzol, noch weniger in Ligroïn.

Zur Analyse wurde die Verbindung bei 70° getrocknet.

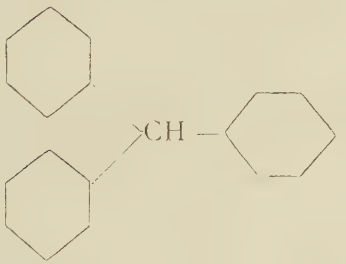
0,1190 g Substanz gaben
0,3480 g Kohlendioxyd und
0,0578 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_3$:
C = 79,75 %	79,74 %
H = 5,38 %	5,07 %

Die Ausbeute, in der diese ms-(p-Methoxyphenyl-) fluoren-ms-carbonsäure erhalten wurde, ist fast quantitativ.

[1] Bei öfters wiederholten Darstellungen wurde einmal ein bei 168° schmelzendes Produkt erhalten, das bei längerem Erhitzen gleichfalls das nachstehend beschriebene Methoxyphenylfluoren lieferte. Weitere Darstellungen ergaben aber immer wieder die Säure vom Schmelzpunkt 144—145°. Bei längerem Aufbewahren dieser Säure scheint der Schmelzpunkt höher zu werden. Diese Beobachtung bedarf aber noch der Bestätigung durch weitere Versuche. — Bei Fluorencarbonsäuren sind öfters inkonstante Schmelzpunkte gefunden worden; vgl. Bull. d. l. Soc. chim. [3] **27,** 877; Ber. d. D. chem. Ges. **33,** 773; **35,** 760.

ms-(p-Methoxyphenyl-)fluoren,



Wie erwähnt, schmilzt die vorstehende Säure unter Gasentwicklung. Es war nach den frühern Erfahrungen (Seite 29 und 40) zu vermuten, daß eine Kohlendioxydabspaltung einträte. Der in etwas größerem Maßstabe vorgenommene Versuch machte diese Erwartung zur Gewißheit. Die Versuchsanordnung war die auf Seite 29 beschriebene.

In dem Intervall von 100—160° trat eine merkliche Gasentwicklung auf, wenn auch nicht so lebhaft, wie bei den zwei vorigen Säuren; es entstand eine anfänglich stark rosa und schließlich kirschrot gefärbte Schmelze. Die erstarrte Masse wurde aus Benzol umkrystallisiert, aus dem sie in Form von farblosen Prismen erhalten wurde. Nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz das Produkt bei 120—121°; nach dem Wiedererstarren abermals erhitzt, schmolz es bei 120—122°. Es erwies sich als unlöslich in verdünnter Sodalösung, ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, leicht schon in kaltem Benzol oder Eisessig, sowie in siedendem Ligroïn.

Zur Verbrennung wurde es bei 60° getrocknet.

0,1882 g Substanz gaben
0,6092 g Kohlendioxyd und
0,1006 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{16}O$:
C 88,28 %	88,24 %
H 5,98 %	5,80 %.

Abspaltung von Kohlenoxyd aus der ms-(p-Methoxyphenyl-)fluoren-ms-carbonsäure.

Aus den vorstehend beschriebenen Oxycarbonsäuren war beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure weniger als die berechnete Menge Kohlenoxyd erhalten worden und zwar, wie angenommen wurde, wegen gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Carboxylgruppe. Wie sich die vom Anisol derivierende analoge Säure verhalten würde, ließ sich nicht voraussehen. Der Ersatz des freien Phenolhydroxyls durch die Methoxylgruppe konnte auf die Beständigkeit der Carboxylgruppe hinsichtlich der Abspaltbarkeit von Kohlendioxyd von Einfluß sein. Daher wurde auch die vorliegende methoxylierte Säure der Kohlenoxydabspaltung in der geschilderten Weise unterworfen. Es ergab sich, daß in diesem Falle noch weniger Kohlenoxyd entwickelt wurde, als bei der entsprechenden Phenolsäure. Die Methoxysäure löst sich in der Schwefelsäure mit Bordeauxfärbung auf. Ein merkliches Auftreten von Kohlenoxyd beginnt erst bei 190° [1].

0,1574 g Substanz lieferten
5,2 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
19° und 721 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_3 - CO$:
3,6 % CO	8,9 % CO.

[1] Vgl. S. 43, Anm.

ANHANG.

Kondensation von Brenztraubensäure mit p-Kresol.

Anhangsweise mögen einige Versuche beschrieben werden, die vor Inangriffnahme der vorstehenden Arbeit unternommen wurden und bezweckten, unsere Kenntnisse über die Reaktion zwischen Brenztraubensäure und Phenolen zu erweitern. Die Kondensation dieser Säure mit dem gewöhnlichen Phenol ist von C. Böttinger, dem wir so viele Arbeiten über die Brenztraubensäure verdanken, zuerst ausgeführt worden [1], allein mit wenig befriedigendem Erfolge.

Das Produkt der Reaktion, die Diphenopropionsäure, erwies sich nämlich als nicht gut charakterisierbar ; seine Analysen gaben Werte, die nur mangelhaft auf die Formel $C_{15}H_{14}O_4 + H_2O$ stimmten. Böttinger sagt deshalb vorsichtig : « Die Kondensation erfolgt nahezu im Sinne der Gleichung :

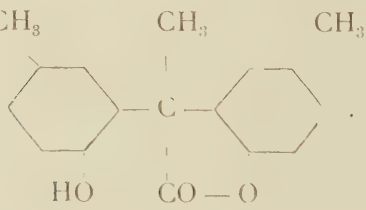
$$C_3H_4O_3 + 2\,C_6H_6O = C_{15}H_{14}O_4 + H_2O \quad \text{».}$$

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **16,** 2071 und 2404 (1883).

Von höhern Phenolen hat Böttinger nur das Pyrogallol in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen. Es erschien nun nicht uninteressant, einwertige, höhere Homologe des Phenols der gleichen Reaktion zu unterwerfen, vor allem das p-Kresol. Von diesem war nämlich zu erwarten, daß es ein Lacton liefern würde, dessen Reinigung möglicherweise leichter auszuführen war, als die der Diphenopropionsäure, und aus dessen Zusammensetzung zutreffendenfalls ein sichererer Schluß auf den Verlauf der Reaktion zwischen Brenztraubensäure und Phenolen gezogen werden konnte, als aus der etwas fraglichen Zusammensetzung der Diphenopropionsäure.

Der Versuch hat in der Tat schließlich zu dem erwarteten Lacton geführt. Doch erwies sich dessen Darstellung als unsicher verlaufend, und die Reinigung bot Schwierigkeiten, sodaß auf eine Untersuchung im größern Maßstabe als zu zeitraubend verzichtet werden mußte. Die wenigen erhaltenen Resultate werden im Folgenden kurz geschildert.

αα-Di-(o-oxy-m-tolyl-)propionsäurelacton,



Böttinger hatte die Kondensation der Brenztraubensäure mit Phenol vermittelst konzentrierter Schwefelsäure bewirkt. Ein Versuch, die letztere durch Zinntetrachlorid in Benzollösung zu ersetzen, blieb erfolglos, insofern das

auf diese Art (vergl. Seite 47) aus Brenztraubensäure und p-Kresol erhaltene Produkt nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Aber auch die konzentrierte Schwefelsäure bewährte sich bei der Kondensation des p-Kresols, unter Innehaltung der von Böttinger für das Phenol angegebenen Reaktionsbedingungen, nicht. Es hatte den Anschein, als wenn diese Schwefelsäure anhydrisierend wirkte. Deshalb wurde eine verdünntere Schwefelsäure zur Anwendung gebracht und schließlich eine solche von 86 % (spez. Gewicht 1,795) gewählt, die im Laufe der Reaktion eine weitere Verdünnung erfährt.

4,6 g p-Kresol werden in 4 ccm 86 %-iger Schwefelsäure unter Zusatz von 2 ccm Wasser gelöst, wobei die auftretende Wärmeentwicklung durch Kühlen auf 10—12° herabgedrückt wird. Diese Mischung wird ohne weitere Kühlung in kleinen Anteilen unter andauerndem Schütteln zu einer Lösung von 2 g Brenztraubensäure in 4 ccm 86 %-iger Schwefelsäure gegeben. Das Gemisch erwärmt sich merklich, wird erst gelb, dann rötlich und scheidet bald eine milchige Trübung aus, die sich allmählich zu einem festen Klumpen zusammenballt. Sobald alles p-Kresol hinzugefügt ist, wird die Mischung mit kaltem Wasser verdünnt und noch einigemal kräftig durchgeschüttelt, um zu verhindern, daß das feste, weiße Reaktionsprodukt ölig wird. Dasselbe wird auf porösem Ton vollständig getrocknet und in Toluol gelöst. Beim teilweisen Verdunsten dieser Lösung über Paraffin im Vakuum scheiden sich farblose, zu Aggregaten vereinigte, oft tafelförmig ausgebildete Prismen ab, die bei 133—134° schmelzen.

Zur Analyse wurde die Substanz in der gleichen Weise umkrystallisiert und bei 60° getrocknet. Diese Reinigung ist sehr verlustreich, während die Ausbeute an Rohmaterial beinahe quantitativ ist.

I. 0,1750 g Substanz lieferten
0,4982 g Kohlendioxyd und
0,0974 g Wasser.

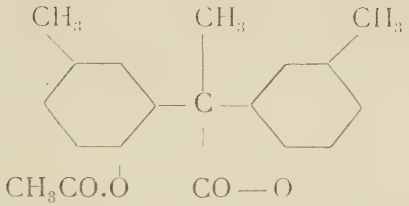
II. 0,1518 g Substanz lieferten
0,4170 g Kohlendioxyd und
0,0861 g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$:
	I.	II.	
C =	76,33 %	75,74 %	76,12 %
H =	6,08 %	6,20 %	5,96 %.

Die Verbindung ist in kaltem Alkohol oder Eisessig leicht löslich. Sie geht beim Kochen mit etwa 14%-iger Kalilauge rasch in Lösung, langsamer beim Kochen mit verdünnter Sodalösung. Aus den alkalischen, nicht zu verdünnten Lösungen scheidet sich beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ein weißer Niederschlag aus, der seinerseits in kalter verdünnter Sodalösung klar löslich ist.

Dieses Verhalten im Verein mit der Entstehungsweise und der Zusammensetzung des Körpers, sowie die Zusammensetzung seines Acetylproduktes berechtigen zu der Annahme, daß in ihm das erwartete Lacton von der Formel der Überschrift vorliegt.

Acetylderivat,



Die Acetylierung wurde in der üblichen Weise (S. 27) ausgeführt. Das Produkt krystallisiert aus verdünnter Essigsäure in Form von mikroskopischen, konzentrisch zu Büscheln vereinigte Prismen, die nach vorhergehendem Erweichen bei 123—125° schmelzen. Sie sind schon in der Kälte sehr leicht löslich in Benzol und in Äther, etwas weniger in Alkohol.

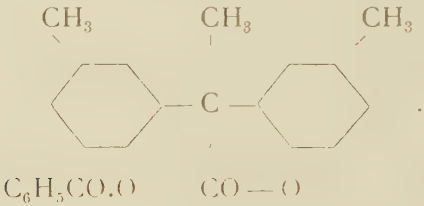
Die bei 80° getrocknete Verbindung lieferte bei der Verbrennung folgende Daten :

0,2268 g Substanz gaben
0,6119 g Kohlendioxyd und
0,1236 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_4$:
C = 73,58 %	73,55 %
H = 6,06 %	5,80 %.

Der Körper ist in verdünnter Kalilauge unlöslich.

Es wurden auch Benzoylierungsversuche angestellt nach dem Verfahren von Lossen und Baumann unter Verwendung von Natriumcarbonat [1] und Benzoylchlorid. Dabei wurde einmal ein Produkt erhalten, das bei 190° schmolz und die Zusammensetzung eines monobenzoylierten Lactons besaß von der Formel



Doch ist die Benzoylierung nicht genügend sichergestellt, sodaß hierauf nicht weiter eingegangen werden soll.

[1] Natronlauge anzuwenden, wurde vermieden, um den Lactonring des Di-(oxytolyl-)propionsäurelactons nicht aufzusprengen.

Lebenslauf.

Am 26. Mai 1881 wurde ich, Franz von Weber, in Schwyz als Sohn des Finanzsekretärs Xaver von Weber und seiner Ehegattin Catharina geb. Camenzind geboren. Ich gehöre der katholischen Konfession an. Meine Schulbildung erhielt ich im Kollegium « Maria Hilf » in Schwyz, wo ich im Jahre 1900 die eidgenössische Maturitätsprüfung bestand. Darauf absolvierte ich zwei Semester an der chemisch-technischen Abteilung des Polytechnikums in Zürich und studierte sodann weitere sieben Semester an der Universität Freiburg (Schweiz) wo ich am 22. Juli 1905 die mündliche Doktorprüfung ablegte.

Freiburg, Schweiz. — St. Paulusdruckerei.